

trum als identisch erwies mit dem nach A. erhaltenen III-Pikrat. 2. 7,9 g I, Tartrat Fp 214–215 °C, identisch nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit nach A. erhaltenem I-Tartrat.

C. Mit XIII als Alkylierungsmittel

Zu einer siedenden Mischung von 10 g 3-Chlorphenothiazin (0,04 Mol) und 50 ml trockenem Dioxan gibt man eine Lösung von 6,3 g (0,04 Mol) rohem XIII in Toluol und danach innerhalb 10 min eine Suspension von 2,2 g Natriumamid in 20 ml Dioxan. Man kocht 3 h und arbeitet entsprechend A. auf. Man erhält: 1. 5,1 g III-Naphthalin-(1,5)-disulfonat (Fp 218–223 °C), hieraus III-Pikrat (Fp 187–188 °C), identisch nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit nach A. erhaltenem III-Pikrat. 2. 2,6 g I; Tartrat: Fp 214–215 °C, identisch nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit nach A. erhaltenem I-Tartrat.

Konstitutionsbeweis für I und III

A. 8 g über das Tartrat gereinigtes I werden in 100 cem konstant siedender Bromwasserstoffsäure 2 h gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 cem Wasser und saugt vom gebildeten 3-Chlorphenothiazin ab. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene gedampft und der Rückstand durch Verreiben mit Aceton zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol Fp 155–157 °C, identisch nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit II aus N-Methyl-4-hydroxymethyl-piperidin. Pikrat: Fp 182–183 °C, identisch nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit II-Pikrat.

B. 10 g über das Pikrat gereinigtes III wird, wie beschrieben, mit Bromwasserstoffsäure verseift. Die wäßrige Lösung des erhaltenen Hydrobromids gibt mit Na-Pikratlösung ein Pikrat, nach Umkristallisieren aus Wasser Fp 114–115 °C, identisch nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit X-Pikrat.

Eingegangen am 22. Juli 1960 [A 61]

Dicyano-dithia-cyclohexen, ein neues heterocyclisches Dinitril zur Herstellung von Phthalocyaninen

Von Dr. WALTHER WOLF, Dr. E. DEGENER und Dr. S. PETERSEN

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. Ulrich Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung von Dimercapto-maleinsäure-dinitril mit Äthylen-dihalogeniden wurde das 1,2-Dicyano-3,6-dithiacyclohexen-(1) erhalten, welches sich als Zwischenprodukt zur Herstellung reiner und gemischter Phthalocyanine eignet. Die Farbskala dieser echten Farbstoffe wird dadurch nach Violett, Dunkelblau und Schwarz erweitert.

Phthalocyanin-Synthese

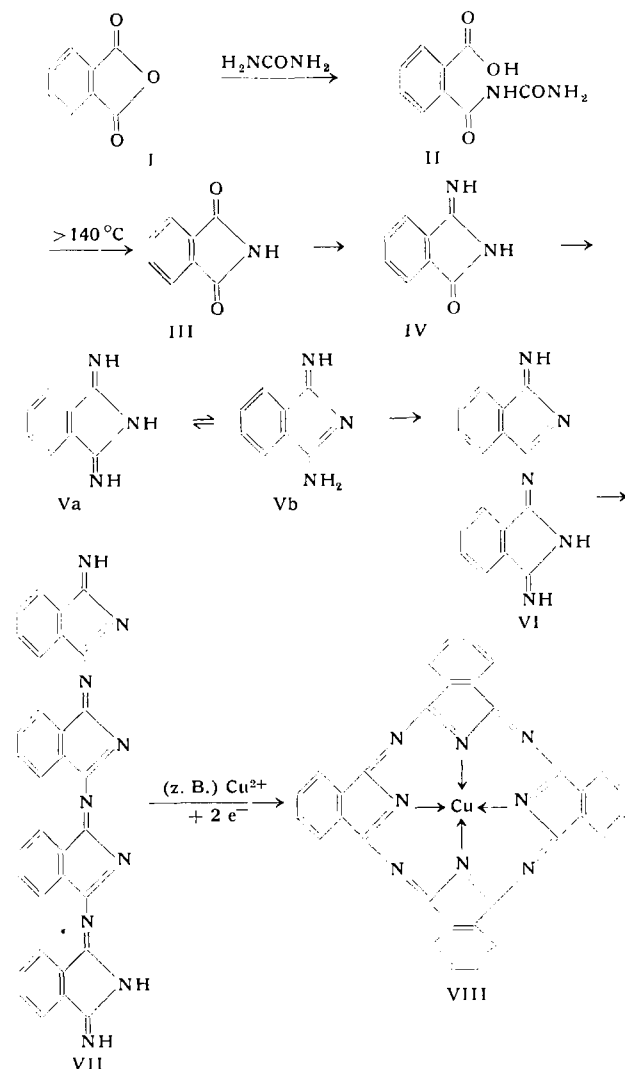
Das Phthalocyanin hat in den letzten Jahren eine immer größere wirtschaftliche Bedeutung erlangt, da die von ihm abgeleiteten brillanten Farbstoffe nun auch auf Textilmaterialien entwickelt werden können. In einer großen zusammenfassenden Arbeit haben F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann und W. Wolf in dieser Zeitschrift¹⁾ darüber berichtet. Dabei stellte es sich heraus, daß dem Amino-imino-isoindolenin (Vb) als Zwischenprodukt eine Schlüsselstellung zukommt. Der Verlauf der Phthalocyanin-Synthese läßt sich vereinfacht durch nebenstehendes Schema darstellen.

Während die früheren Bearbeiter die Zwischenprodukte nur bis zum 1-Oxo-3-imino-isoindolin (IV) fanden²⁾, war es der besondere Erfolg der Leverkusener Forschungsgruppe (G. Rösch und W. Wolf), daß sie das Diimino-isoindolin (Va) fassen konnte. Es läßt sich bei Abwesenheit von Metallen quantitativ aus der Harnstoffschmelze als Nitrat abscheiden, wenn man dieser Ammoniumnitrat zusetzt.

Diese Base, welche wahrscheinlich in ihrer tautomeren Form als 1-Amino-3-imino-isoindolenin (Vb) vorliegt, ist der ideale Baustein für die Phthalocyanin-Synthese. Bei etwa 100 °C wird der Farbstoff in wenigen Minuten gebildet. Damit ist es möglich geworden, Phthalocyanine des Kupfers und des Nickels auf Baumwolle und regenerierter Cellulose aus niedermolekularen Bausteinen zu synthetisieren. Es wurde hier also der lange gesuchte Weg gefunden, das Pigment auf der Faser zu erzeugen. Unter dem Namen Phtalogenbrillantblau IF3G® haben die Farbenfabriken Bayer das 1-Amino-3-imino-isoindolenin (Vb) 1951 in den Handel gebracht. Die ganze Gruppe dieser und ähnlicher Basen erhielt den Namen Phtalogene®.

¹⁾ F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann u. W. Wolf. Angew. Chem. 68, 133 [1956].

²⁾ E.P. 322169 [1928], Scottish Dyes Ltd., Erf.: A. G. Dandridge, H. A. E. Drescher u. J. Thomas; N. H. Haddock, J. Soc. Dyers Colourists 61, 70 [1945].

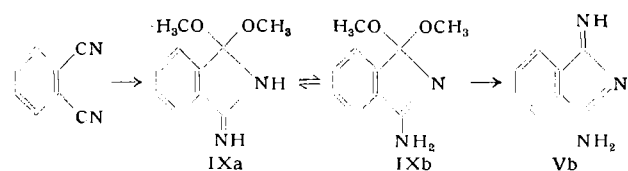


Das Diimino-isoindolin (Va) ist ein äußerst reaktionsfähiges Produkt, in welchem die Iminogruppen leicht gegen Aminbasen ausgetauscht werden können, ohne daß der Ringstickstoff mitreagiert. Es ähnelt sowohl in seiner Konstitution als auch in seiner Reaktionsweise weitgehend den Chinoniminen. Bei einer Kondensation mit sich selbst ($Va + Vb - NH_3$) bleibt der Chinonimincharakter erhalten (VI), so daß die Selbstkondensation im Sinne einer kettenförmigen Polykondensation (z. B. zu VII) fortschreiten kann.

Metalle bilden mit diesen Polyisoindoleninen Komplexe, die man auch isolieren und als Phtalogene einsetzen kann. Phtalogentürkis IFBK ist ein solcher Nickelkomplex, Phtalogenbrillantblau IF3GK der entsprechende mit Kupfer.

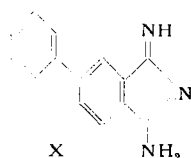
Unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln schließen diese Metallkomplexe den Ring zum Metall-Phthalocyanin, wobei Glieder der Polyisoindolenin-Kette abgespalten werden, die über die Zahl 4 hinausgehen. Um 100 °C genügen Formylverbindungen oder Glykole als Reduktionsmittel. Bei niedrigen Temperaturen sind stärkere Mittel (z. B. Natriumdithionit) nötig.

Unter den zahlreichen Möglichkeiten zur Darstellung¹⁾ von Amino-imino-iso-indolenin ist neben der Harnstoffschmelze die Anlagerung von Ammoniak an Phthalodinitril in Gegenwart von Methanol von Bedeutung.

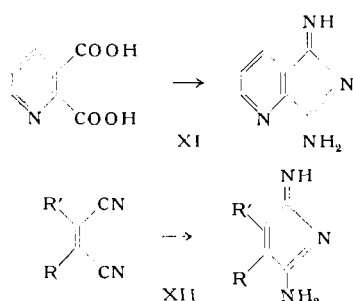


Auch diese Umsetzung läuft über mehrere Zwischenstufen, von denen als erste die Dimethoxy-Verbindung IXa bzw. IXb isoliert werden kann. Die Reaktion ist durch dosierte Zugabe von katalytischen Mengen Natriummethylat leicht zu steuern. Das 1-Amino-3,3-dimethoxy-isoindolenin (IXb) gleicht in seiner Reaktionsfähigkeit dem Aminoimino-isoindolenin fast völlig. Es ist nach Konstitution und Verhalten ein typisches Lactam-acetal²⁾.

Sehr bald tauchte der Wunsch auf, das Sortiment der Phthalocyanin-Färbungen um weitere Nuancen zu bereichern. Jede Substitution der Phthalsäure verschiebt den Farbton der daraus hergestellten Phthalocyanine nach



Grün. Aus der Fülle der Möglichkeiten bewährte sich bisher das Phtalogenbrillantgrün IFFB (X) am besten. Es ist das 1-Amino-3-imino-5-phenyl-isoindolenin, das auf der Faser einen leuchtend grünen Pigmentfarbstoff ergibt.



Größere Schwierigkeiten machte es, Phtalogene zu entwickeln, welche rotstichige und violette Phthalocyanine liefern. Man erhält solche Produkte beispielsweise, wenn man

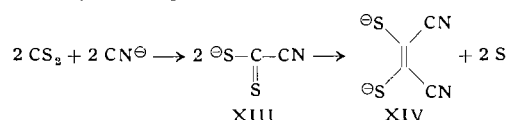
¹⁾ H. Meerwein, Angew. Chem. 71, 530 [1959].

in den Amino-imino-isoindoleninen den Benzolring durch einen Pyridinring ersetzt (XI), also an Stelle der Phthalsäure Pyridin-2,3-dicarbonsäure verwendet, oder wenn man den Benzolkern wegläßt, d. h. von Derivaten der Maleinsäure (XII) ausgeht.

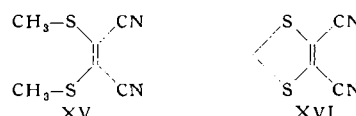
Im letzteren Fall ist es nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nötig, substituierte Maleinsäuren einzusetzen. Gut geeignet sind die Dialkyl-maleinsäure-dinitrile. Die daraus hergestellten Phtalogene bilden mit Nickel rein violette Octaalkyl-tetraaza-porphine⁴⁾.

Dimercapto-maleinsäure-dinitril

Die Bemühungen um ein preiswertes Phtalogenviolett waren noch nicht abgeschlossen, als eine Publikation von G. Bähr und Mitarbeitern⁵⁾ eine überraschende und einfache Synthese des bis dahin unbekannten Dimercapto-maleinsäure-dinitrils brachte. Diese Autoren lagerten Alkalicyanide an Schwefelkohlenstoff an. Die so erhaltenen Cyano-dithie-formiate (XIII) spalten in Wasser oder Chloroform Schwefel ab, wobei sich die Alkalisalze des 1,2-Dimercapto-1,2-dicyanoäthens (Dimercapto-maleinsäure-dinitrils, XIV), in ausgezeichneten Ausbeuten bilden.



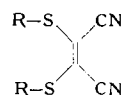
Wir beschäftigten uns mit diesem interessanten Zwischenprodukt zunächst im Hinblick auf das pharmazeutische Gebiet und das des Pflanzenschutzes. Jedoch regt eine Verbindung, welche 2 Nitrilgruppen unmittelbar neben einer Doppelbindung trägt, auch zu Versuchen an, daraus phthalocyanin-ähnliche Farbstoffe aufzubauen. Die von Bähr und Mitarbeitern genannten einfachen Derivate, das Dimethylmercapto-maleinsäure-dinitril (XV) und das als Mercaptal reagierende Dicyano-dithia-cyclopenten (XVI), lieferten jedoch über nicht isolierbare Zwischenprodukte nur geringe Ausbeuten an phthalocyanin-ähnlichen Farbstoffen.



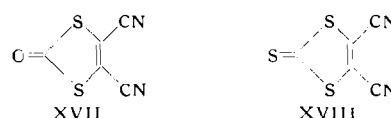
Andere Thioäther, die wir durch Alkylierung der Alkalisalze des Dimercapto-maleinsäure-dinitrils (XIV) erhielten (Tabelle 1), verhielten sich ebenso.

R	Alkylierungsmittel	Fp [°C]
(CH ₃) ₂ CH-	Isopropylbromid	46
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	Benzylchlorid	73
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -	Phenäthylchlorid	76
C ₂ H ₅ -OOC-CH ₂ -	Chloressigsäure-äthylester	58

Tabelle 1. Dialkylmercapto-maleinsäure-dinitrile



Cyclische Thioester, von uns z. B. mit Phosgen und Thiophosgen erhalten (XVII und XVIII), sind ebenfalls ungeeignet. Diese Verbindungen besitzen in gewissem Umfang cytostatische und fungistatische Eigenschaften:

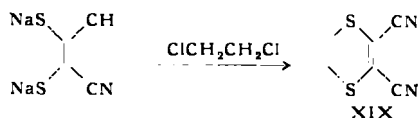


⁴⁾ DBP 964324 [1954], 1001785 [1954], 1004183 [1955], Farbfabriken Bayer AG., Erf. G. Rösch, H. Klappert u. W. Wolf.

⁵⁾ G. Bähr, G. Schleitzer u. H. Bieling, Chem. Techn. 8, 597 [1956].

Dicyano-dithia-cyclohexen

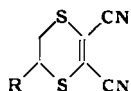
Über Erwarten günstig verhielt sich hingegen das 1.2-Dicyano-3.6-dithia-cyclohexen-(1) (XIX). Schon seine Darstellung gelingt bemerkenswert gut:



Es entsteht bei der Umsetzung des Dimercaptids mit Äthylenbromid oder Äthylenchlorid, ohne daß die Reaktion durch die Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte beeinträchtigt wird, wie es bei 1.2-Dimercapto-Verbindungen fast immer der Fall ist. Ähnlich gut lassen sich andere 1.2-Dihalogen-Verbindungen mit dem Dinatriumsalz des Dimercapto-maleinsäure-dinitrils umsetzen (Tabelle 2), jedoch sind die substituierten Dicyano-dithia-cyclohexene als Ausgangsverbindungen für Phthalocyanine dem unsubstituierten (XIX) unterlegen.

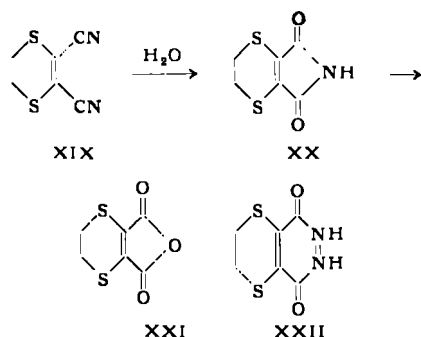
R	Alkylierungsmittel	Fp [°C]
CH ₃ —	1.2-Dibrompropan	88
C ₆ H ₅ —	1.2-Dibrom-1-phenyl-äthan	130
NC—	2.3-Dichlor-propionitril	≈ 164 (Zers.)
CH ₃ OCH ₂ —	1.2-Dibrom-3-methoxypropan	flüssig

Tabelle 2. Substituierte
1.2-Dicyano-3.6-dithia-cyclohexene



Das 1.2-Dicyano-3.6-dithia-cyclohexen-(1) (XIX) ist eine farblose, gut kristallisierende Verbindung vom Fp 139 °C. Im folgenden seien einige Umsetzungen beschrieben.

Das Dicyano-dithia-cyclohexen löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, doch färbt sich die Lösung infolge Hydrolyse zum Imid XX schnell rot. Die Hydrolyse ist von einer kräftigen Wärmeentwicklung begleitet und bleibt nicht beim Imid stehen. Beim Eintragen in Wasser erhält man das hellgelbe 3.6-Dithia-3.4.5.6-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (XXI), Fp 116 °C.



Der Dithia-cyclohexen-Ring ist so stabil, daß man dieses Anhydrid sogar dann noch in guter Ausbeute erhält, wenn bei der Verseifung in Schwefelsäure die Temperatur bis 150 °C ansteigt.

Das orange-gelbe Imid XX erhält man am besten durch eine Verseifung der Basen XXIV und XXVI (s. u.) in wäßriger, verdünnter Mineralsäure, Fp 217 °C.

N-substituierte Imide kann man ähnlich wie in der Phthalsäure-Reihe aus dem Anhydrid (XXI) und dem entsprechenden Amin in Eisessig herstellen. Ebenso entsteht mit Hydrazin oder seinen Salzen das bicyclische Hydrazid (XXII). Gegen alkalische Reagentien ist der Dithia-cyclohexen-Ring überraschend stabil. Mit wäßriger, verdünnter Natronlauge läßt sich das Dinitril (XIX) bei 50–60 °C rasch zum Natriumsalz der Dithia-tetrahydro-phthalsäure verseifen. Beim Ansäuern fällt das Anhydrid (XXI) aus. Die alkalische Verseifung von Phthalonitril erfordert wesentlich energiereichere Reaktionsbedingungen.

Durch Oxydation des Dinitrils mit H₂O₂ in Eisessig konnten wir in mäßiger Ausbeute ein Monosulfon vom Fp 176 °C erhalten.

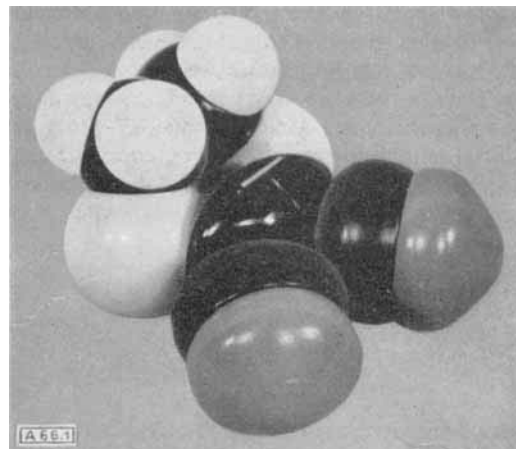
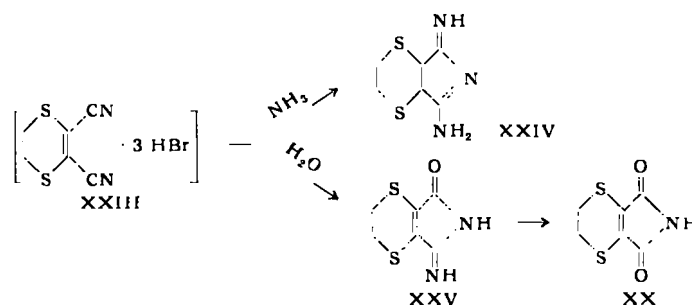


Abb. 1. Kalottenmodell des Dicyanodithia-cyclohexens

In ihren Schmelzpunkten sind die Derivate der Dithia-tetrahydrophthalsäure den entsprechenden Phthalsäurederivaten bemerkenswert ähnlich. Man könnte das neue System danach für pseudoaromatisch halten; jedoch zeigt ein Modell des Dicyano-dithia-cyclohexens aus Atomkalotten nach Stuart und Briegleb den nicht ebenen Bau des heterocyclischen Sechsrings. Der Äthylenteil steht wie eine Brücke über der Ebene des Restmoleküls (Abb. 1).

Neue Tetraazaporphin-Farbstoffe

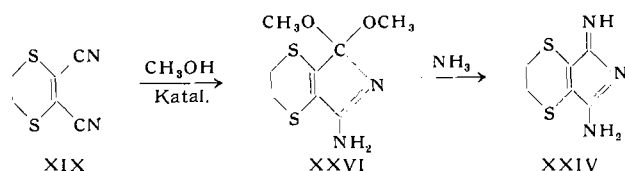
Ausführlich untersuchten wir die Reaktionen, welche zum 1-Amino-3-imino-4.7-dithia-4.5.6.7-tetrahydro-isoindolenin (XXIV) führten, da sich diese Verbindung zur Herstellung von Tetraazaporphin-Farbstoffen eignet. Erfahrungsgemäß führt der sicherste Weg immer über die HBr-Addukte. Deshalb lagerten wir zunächst entsprechend dem von A. Pugin⁶⁾ aufgefundenen Verfahren bei niedriger Temperatur Bromwasserstoff in Eisessig an das Dicyano-dithia-cyclohexen an. Das Addukt (XXIII), dessen Konstitution wir nicht näher untersuchten, enthält 3 Mol HBr. Beim Eintragen in methanolisches Ammoniak entsteht daraus das erwünschte 1-Amino-3-imino-4.7-dithia-4.5.6.7-tetrahydro-isoindolenin (XXIV). Beim Eintragen des HBr-Adduktes in Wasser erhält man zunächst eine Lösung des entsprechenden Oxo-imino-isoindolins (XXV), aus der dann langsam das Imid (XX) kristallisiert.



Auch aus den weniger stabilen Derivaten des Dicyano-dithia-cyclohexens kann man so Amino-imino-dithia-tetrahydro-isoindolenine und damit auch Tetraazaporphin-Farbstoffe herstellen. So addiert z. B. das in Tabelle 2 erwähnte 1.2.4-Tricyano-3.6-dithiacyclohexen-(1) 5 Mol HBr. Aus diesem Addukt kann man über ein nicht sauber isolierbares Umsetzungsprodukt mit Ammoniak den Kupfer-Komplex des Octathia-hexadecahydro-phthalocyanin-tetracarbonsäureamids erhalten.

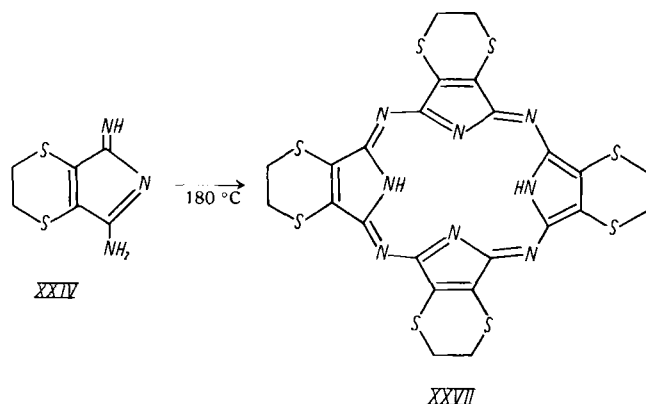
⁶⁾ F.P. 1070912 [1954], I. R. Geigy.

Wenn das hier beschriebene Verfahren auch die Herstellung des Amino-imino-dithia-tetrahydro-isoindolenins (XXIV) gestattet, so ist es doch wegen des Bromwasserstoff-Verbrauchs recht unwirtschaftlich. Es war daher für die Verwendbarkeit des 1-Amino-3-imino-4,7-dithia-4,5,6,7-tetrahydro-isoindolenins als Phtalogen entscheidend, daß wir diese Verbindung auch in Methanol durch Anlagerung von Ammoniak an das Dinitril (XIX) herstellen konnten.



Durch diese glatte und einheitliche Umsetzung mit Ammoniak unterscheidet sich das Dicyano-dithia-cyclohexen deutlich von anderen substituierten Maleinsäure-dinitrilen. So entstehen z. B. aus Dialkyl-maleinsäure-dinitrilen, Di-alkylmercapto-maleinsäure-dinitrilen, ja selbst aus Tetrahydro-phtalsäure-dinitril durch Beteiligung der Maleinsäure-Doppelbindung an der Reaktion stets in erheblichem Umfang Nebenprodukte.

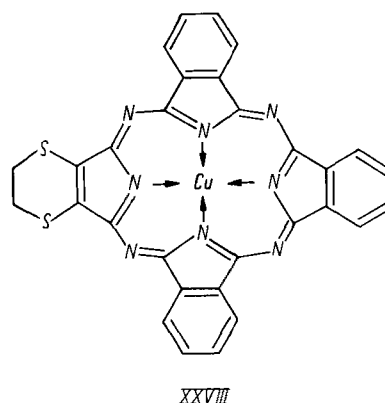
Das Amino-imino-dithia-tetrahydro-isoindolenin (XXIV) ist eine gelbe, basische Verbindung. Mit Säuren bildet sie rote Salze. Das Nitrat ist schwer löslich. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist tief violett. Die Neigung, phthalocyanin-artige Komplexe zu bilden, ist hier größer als bei dem analogen Amino-imino-isoindolenin (Vb). Das kommt besonders deutlich in Abwesenheit von Metallen zur Geltung. Es genügt, z. B. das neue „Phtalogen“ (XXIV) in einer Mischung von Dichlorbenzol und Dimethylanilin 10 Minuten auf 180 °C zu erhitzen, um das dem Phthalocyanin entsprechende metallfreie Tetraaza-porphin (XXV) zu erhalten.



Bei Zugabe der entsprechenden Metallsalze lassen sich die verschiedensten Metall-tetraazaporphine gewinnen. Zur Erzeugung von Phthalocyanin-Farbstoffen auf der Faser sind die Kupfer- und Nickel-Komplexe am geeignetsten, welche zugleich die größte Bildungstendenz und die größte Stabilität besitzen. Es ist bemerkenswert, daß das schwefelhaltige Ausgangsmaterial ohne jede Zersetzung mit den Schwermetallen zu den gewünschten Komplexen reagiert und daß sich die erhaltenen Farbstoffe durch hohe Lichtechtheit auszeichnen. Die neue Base (XXIV) bildet sowohl mit Nickel als auch mit Kupfer stumpf-violette, coloristisch wertlose Tetraaza-porphine, die sich im Farbton praktisch nicht unterscheiden.

Mischkondensationen

Jedoch kann das neue „Phtalogen“ in jedem Verhältnis mit dem bewährten Phtalogenbrillantblau 1F 3G (Vb) mischkondensiert werden. Infolge der großen Übereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Phtalogene bilden sich keine Farbstoffgemische, sondern echte Mischkondensationsprodukte. Die auf der Faser gebildeten Tetraaza-porphine enthalten je nach dem Mengenverhältnis der Ausgangsmaterialien einen, zwei oder drei Dithia-cyclohexen-Ringe (z. B. XXVIII), was an Hand von Remissionsspektren nachgewiesen werden konnte⁷⁾. Diese Mischphthalocyanine können auch ihrerseits noch Mischungen bilden.



Mit Kupfer als Komplexbildner erhält man so coloristisch sehr wertvolle Farbtöne vom leuchtend grünstichigen Blau über Königsblau bis zum Marineblau mit höchsten Echtheitseigenschaften (s. Farbtafel). Mit Nickel entsteht eine Farbskala, die vom Türkis über ein reines Grau bis zum Blauschwarz reicht. Unter den Bezeichnungen Phtalogenbrillantblau 1FGM, Phtalogenblau IRM, Phtalogenmarineblau IRRM und Phtalogenblauschwarz IVM kommen Mischungen des einfachen Amino-imino-isoindolenins sowie des neuen heterocyclischen Derivates zusammen mit komplex gebundenem Kupfer bzw. Nickel in den Handel. Sie können von den Coloristen beliebig weiter gemischt werden, womit jeder gewünschte Blau-, Grau- und sogar Schwarztönen erreicht werden kann.

Die Farbstoffe sind besonders zum Druck geeignet⁸⁾. Dazu werden die Phtalogen-M-Marken mit z. B. Formamid oder Levasol PO bzw. P[®] vorgelöst und mit einem Verdickungsmittel aufgedruckt. Nach dem Trocknen der Drucke wird durch neutrales oder saures Dämpfen während 5–10 Minuten oder durch eine Kondensation bei 130–140 °C während 5–8 Minuten der endgültige Farbton entwickelt. Es ist anwendungstechnisch interessant, daß diese Farbstoffe mit anderen Farbstofftypen wie Küpenfarbstoffen bzw. den Schwefelsäureestern reduzierter Küpenfarbstoffe, den Mischungen von Naphthol AS mit stabilisierten Diazonium-Verbindungen oder den mit Kunststoffen aufgetragenen Pigmentfarbstoffen gut verwendet werden können. Viele derartige Drucke dürfen die Echtheitsbezeichnung des Indanthren-Warenzeichenverbandes tragen.

Eingegangen am 28. Juli 1960

[A 66]

⁷⁾ F. Gund, J. Soc. Dyers Colourists 76, 151 [1960].

⁸⁾ J. Eibel, Melliand Textilber. 39, 522, 660, 775 [1958].